

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—88007

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 13/00
1/00

識別記号

庁内整理番号
7305—4D
2126—4D

④ 公開 昭和58年(1983)5月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 液体混合物の分離方法

① 特 願 昭56—185527

② 出 願 昭56(1981)11月20日

⑦ 発 明 者 三宅晴久
横浜市緑区東本郷町885—177

⑦ 発 明 者 菅家良雄

横浜市南区榎町2—78—1

⑦ 発 明 者 浅輪達郎

横浜市港北区日吉本町472

① 出 願 人 旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑭ 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称

液体混合物の分離方法

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも有機液体をその構成成分の一つとする液体混合物を、弗素化したエチレン系不飽和単量体とカルボン酸基(—COOH基)を有する重合能ある官能性単量体との共重合体が、少量の水を含有する親水性有機溶剤に溶解されてなるカルボン酸基含有フッ素化共重合体の有機溶液から製膜して得られる高分子膜を用いて、パーバレーションによって分離することを特徴とする液体混合物の分離方法。

2. 親水性有機溶剤中の水の濃度が0.001~30重量%である特許請求の範囲第1項記載の分離方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも有機液体をその構成成分の一つとする液体混合物(以下、有機液体混

合物と略記する)を、特定の高分子膜を用いてパーバレーションにより分離又は濃縮する方法に関する。

多孔質でない均一な高分子膜を用いて有機液体混合物を分離するプロセスは、従来より米国特許第2953502号明細書などに教示されている。この分離プロセスは、一般に膜を用いたパーバレーションプロセスと呼ばれ、高分子膜の一次側(高圧側)に処理すべき液体を供給し、透過し易い物質を二次側(低圧側)に蒸気として優先的に透過させる方法である。この膜分離法は、従来簡単な方法では分離できなかった液体混合物、例えば共沸混合物、沸点が近接した比揮発度の小さい混合物系、加熱によって重合や変性を起す物質を含む混合物を分離又は濃縮する新しい方法として注目されている。

従来、このような分離方法に用いられる高分子膜としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース系高分子物質、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリステレン、

ポリテトラフルオロエチレン又はこれらの共重合体からなる膜が知られている。しかしながら、かかる膜を用いてパーペーレーションにより有機液体混合物を分離する場合には、実用上次の如き難点が認められる。即ち、

(1) 有機液体混合物が高分子膜を1回通過することによる濃縮の割合(分離係数 α_{AB})が小さいため、目的とする濃度まで濃縮又は分離するためには、非常に多数の膜を通過させなければならない。一般に、分離係数 α_{AB} は次の如きである。

$$\alpha_{AB} = \frac{A_2 / B_2}{A_1 / B_1}$$

(A_1 及び B_1 … 膜透過前の A 及び B 成分の重量)
(A_2 及び B_2 … 膜透過後の A 及び B 成分の重量)

(2) 有機液体混合物が高分子膜を通過する透過量(一般に、単位膜表面積、単位膜厚及び単位時間当りの透過量で表示する)が小さいため、膜表面積を非常に大きくするか、高分子膜の膜厚を極端に薄くしなければならない。従って、

度溶液とすることができるといふ驚くべき事実を見出したものである。そして、その理由は必ずしも明確でないが、親水性有機溶剤単独の場合には、 $-\text{COOH}$ の形態の側鎖を有するフッ素化重合体が該溶剤に対して殆んど溶解しないことから、水の添加がカルボン酸型フッ素化重合体と親水性有機溶剤の親和性に重大なる作用を及ぼしていることが考えられる。かかる手段によれば、濃度40重量%程度までの高濃度有機溶液が広範な種類の親水性有機溶剤を使用して容易に得られ、且つ、溶液の機械的或は化学的安定性は極めて良好である。溶液の粘度は用いる溶剤の種類を選択することにより目的、用途に応じて自在に調整可能である。而して、該有機溶液をキャストすることによりピンホール等の欠陥のない良好な共重合体のフィルムを得ることができる。

本発明は、前記知見から発展して完成したものであり、前記高濃度有機溶液から製膜して得られる高分子膜が、パーペーレーションによ

前者の場合には装置設備コストが過大になり、後者の場合には膜の強度、耐久性に問題が生じる。

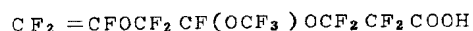
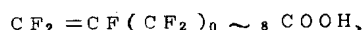
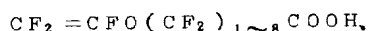
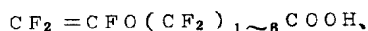
而して、前記の改良プロセスとして、高分子基体にスルホン酸基などを結合させた高分子膜を用いる方法、特定のポリアミド膜を用いる方法、アイオノマー系高分子膜を用いる方法などが、特開昭52-111888号公報、同52-111889号公報、同54-33278号公報、同54-33279号公報などに開示されている。

本発明者は、パーペーレーションにより各種有機液体混合物を分離又は濃縮する手段について、種々の研究、検討を重ねた結果、次の如き興味深い知見を得るに至った。即ち、カルボン酸型フッ素化重合体のカルボン酸側鎖を $-\text{COOH}$ の形態にして、該重合体を少量の水の存在下にアセトン、アルコール、グリコールエーテル類の如き親水性有機溶剤に添加すると、良好な溶解性を示し、20重量%程度以上の高濃

度液体混合物の分離プロセスにおいて、前記難点を解消するものであるという事実の発見に基いたものである。即ち、本発明は、少なくとも有機液体をその構成成分の一つとする液体混合物を、フッ素化したエチレン系不飽和単量体とカルボン酸基($-\text{COOH}$ 基)を有する重合能ある官能性単量体との共重合体が、少量の水を含有する親水性有機溶剤に溶解されてなるカルボン酸基含有フッ素化共重合体の有機溶液から製膜して得られる高分子膜を用いて、パーペーレーションによって分離することを特徴とする液体混合物の分離方法を新規に提供するものである。

本発明においては、官能性単量体としてカルボン酸基を有する重合能ある単量体を使用することが重要である。かかるカルボン酸型官能性単量体(I)は、生成重合体の耐塩索性、耐酸性などを考慮して、通常はフルオロビニル化合物であることが望ましく、好適なものとしては、一般式 $\text{CF}_2=\text{CX}-(\text{OCF}_2\text{CFY})_1-(\text{O})_m-(\text{CFY}')_n-\text{A}$

(ここで、 l は $0 \sim 3$ 、 m は $0 \sim 1$ 、 n は $0 \sim 12$ の整数であり、 X はフッ素原子又は $-\text{CF}_3$ であり、 Y 、 Y' はフッ素原子又は炭素数 $1 \sim 10$ のパーフルオロアルキル基である。また A は、 $-\text{COOH}$ である) で表わされるフルオロビニル化合物が例示される。性能上及び入手性の点から、 X はフッ素原子、 Y は $-\text{CF}_3$ 、 Y' はフッ素原子、 l は $0 \sim 1$ 、 m は $0 \sim 1$ 、 n は $0 \sim 8$ であることが好ましい。かかるフルオロビニル化合物の好ましい代表例としては、



などがあげられる。

次に、弗素化したエチレン系不飽和単量体(II)としては、四弗化エチレン、三弗化塩化エチレン、六弗化プロピレン、三弗化エチレン、弗化ビニリデン、弗化ビニルなどが例示され、好適には一般式 $\text{CF}_2 = \text{CZZ}'$ (ここで、 Z 、 Z' はフッ

素原子、塩素原子、水素原子、又は $-\text{CF}_3$ である) で表わされるフッ素化オレフィン化合物である。なかでも、パーフルオロオレフィン化合物が好ましく、特に四弗化エチレンが好適である。

本発明においては、前記官能性単量体(I)及びエチレン系不飽和単量体(II)の各モノマー化合物のそれぞれを二種以上で使用することもでき、またこれらの化合物の他に、他の成分、例えば、一般式 $\text{CH}_2 = \text{CR}_4 \text{R}_5$ (ここで、 R_4 、 R_5 は水素原子、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基又は芳香核を示す) で表わされるオレフィン化合物(III)、

$\text{CF}_2 = \text{CFOR}_1$ (R_1 は炭素数 $1 \sim 10$ のパーフルオロアルキル基を示す) の如きフルオロビニルエーテル、 $\text{CF}_2 = \text{CF} - \text{CF} = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_{1 \sim 4} \text{OCF} = \text{CF}_2$ の如きジビニルモノマー、更にはスルホン酸型官能基など他の官能性単量体などの一種又は二種以上を併用することもできる。

オレフィン化合物(III)の好ましい代表例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、イソ

ブチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘブテン-1、3-メチルヘブテン-1、4-メチルペンテン-1などがあげられ、なかでも製造上及び生成共重合体の性能上などから、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの使用が特に好ましい。また、例えばジビニルモノマーの併用により、得られる共重合体を架橋し、フィルム、膜など成形物にした場合の機械的強度を改善せしめることが可能である。

本発明では、カルボン酸型フッ素化共重合体は、前記の如く単量体の共重合により得られても良いが、水の存在下に親水性有機溶剤に溶解せしめる際に、前記の如くカルボン酸基が $-\text{COOH}$ 形態であれば良い。従って、官能性単量体として、 A が $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOR}_1$ 、 $-\text{COOM}$ 又は $-\text{CONR}_2 \text{R}_3$ (R_1 は炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、 R_2 、 R_3 は水素原子又は R_1 であり、 M はアルカリ金属又は第四級アンモニウム基である) のものを採用して共重合体を得、該共重合体を

加水分解その他により、カルボン酸側鎖を $-\text{COOH}$ 形態に変えたものを採用しても良い。また、カルボン酸型以外の官能基、例えばスルホン酸型の官能基を有するフッ素化共重合体の還元処理(特開昭52-24175、52-24176、52-24177号公報などを参照)、酸化処理(特開昭53-132094、53-132069号公報などを参照)などによって、スルホン酸型官能基をカルボン酸型官能基に変え、更に必要に応じてこれを $-\text{COOH}$ 形態のカルボン酸基に転換することによっても、本発明のカルボン酸型含フッ素共重合体を入手可能である。

本発明においては、高濃度有機溶液の観点から、官能性単量体における好適な官能基を前記の如く例示したが、勿論、パーベレーション時の高分子膜における官能基は、適当な型に転換処理されても良い。例えば、高分子膜における前記 A は、 $-\text{COOH}$ でも勿論よいが、その他 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COF}$ 、 $-\text{COOR}^1$ 、 $-\text{COO} \cdot \frac{1}{X} \text{Q}$ 、 $-\text{CONR}^2 \text{R}^3$ などであっても良い。ここで、 R^1 は炭素数 1

～20のアルキル基、Qはアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属原子又は $-NR^4R^5R^6R^7$ であり、xはQの原子価数であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は水素原子又はR¹を示す。かゝる官能基への転換は、通常は前記特定の有機溶液から製膜した後に行なわれ、パーベレーションにて対象とする有機液体混合物などに応じて、適宜官能基形態を選定するのが望ましい。また、前記以外の酸型官能基に転換した高分子膜として使用しても良い。

本発明のカルボン酸型フッ素化共重合体において、前記の官能性単量体(II)、フッ素化オレフィン化合物(III)、更には前記オレフィン化合物(II)その他の成分の組成割合は、第一にフッ素化共重合体の性能、例えば高分子膜とした場合の分離係数や透過量などに関係し、また少量の水を含有する親水性有機溶剤への溶解性及び生成有機溶液の安定性に関係するので重要である。まず、官能性単量体(II)の存在量はイオン交換容量と直接関係し、また溶液の安定性にも関係する

レフィン化合物(III)を併用する場合には、オレフィン化合物(III)/フッ素化オレフィン化合物(II)のモル比が、好ましくは5/95～70/30特に10/90～60/40にするのが好適である。また、フルオロビニルエーテルやジビニルエーテルなどを併用する場合にも、共重合体中30モル%以下、好ましくは2～20モル%程度の使用割合とするのが好適である。本発明における酸型フッ素化重合体中の酸型官能基の濃度は、広範囲にわたって採用されるが、好適な実施態様では、後述のイオン交換容量で0.01～3ミリ当量/グラム乾燥樹脂という広い範囲から選定される。該イオン交換容量は、好ましくは0.1～2.2ミリ当量/グラム乾燥樹脂程度が採用される。また、酸型フッ素化重合体の分子量は、高分子膜としての機械的強度の面から、後述の T_Q の値で表示すると、50℃以上、好ましくは70～300℃程度とするのが好適である。

本明細書中において、「 T_Q 」なる言葉は、次のように定義される。即ち、重合体の分子量

が、共重合体中0.1～50モル%、特に1～40モル%程度が好適である。

本発明において、フッ素化共重合体中の $-COOH$ 形態のカルボン酸型側鎖の存在及び有機溶剤中の水の存在が、溶解性及び溶液の安定性に関係している理由は必ずしも明確でない。しかし、カルボン酸型側鎖がアルキルエステル形態など他の形態では、殆んど溶解性を示さないこと、また前記の如く水を添加しない親水性有機溶剤単独では、 $-COOH$ 形態にしても溶解性を示さないということから、 $-COOH$ 形態の側鎖と添加水とが親水性有機溶剤への溶解性及び溶液の安定性に、何らかの寄与をしているものと考えられる。かゝる説明は、本発明の理解の助けとするためのもので、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

而して、本発明の共重合体中における前記(II)の化合物の残りは、前記(III)と更には(IV)その他の化合物が占めることになるが、高分子膜として製膜した場合の機械的性質などに関係する。オ

に關係する容量流速 $100\text{ mm}^3/\text{秒}$ を示す温度が T_Q と定義される。これにおいて容量流速は、重合体として酸型官能基を $-COOCH_3$ の如くメチルエステル型としたものを使用し、該重合体を 30 kg/cm^2 加圧下、一定温度の径 1 mm 、長さ 2 mm のオリフィスから熔融流出せしめ、流出する重合体量を $\text{mm}^3/\text{秒}$ の単位で示したものである。また、「イオン交換容量」は次のようにして求めたものである。即ち、酸型官能基を $-COOH$ の如きH型とした樹脂を、1NのHCl中で、60℃、5時間放置し、完全にH型に転換し、HClが残存しないように水で充分洗浄した。その後、このH型の樹脂 0.5 g を、0.1NのNaOH 25 ml に水 25 ml を加えてなる溶液中に、室温で2日間静置した。次いで樹脂を取り出して、溶液中のNaOHの量を0.1NのHClで逆滴定することにより求めるものである。

本発明で使用される親水性有機溶剤としては、種々のものが例示され得る。通常は、水溶性有機溶剤を採用するのが望ましく、20℃におい

て水に0.5重量%以上溶解するものが好適である。具体的には、アルコール類、ケトン類、有機酸類、アルデヒド類、アミン類などが例示される。その他、水に対する溶解度が必ずしも高くなくても、水になじみ易い親水性有機溶剤、例えば、ピロリドン類、エステル類、エーテル類なども採用され得るものであり、混合溶剤系を採用しても良い。而して、本発明では、かかる親水性有機溶剤に少量の水が添加されて採用される。水の添加量は、通常は有機溶剤中の濃度として0.001～30重量%程度、好ましくは0.05～20重量%程度が採用される。

特定のカルボン酸型フッ素化共重合体を溶剤に溶解するにあたっては、前記特定のフッ素化共重合体の所定量を溶剤中に添加し、必要に応じて加熱、攪拌など既知の溶解促進手段を施すなどにより行なわれる。使用する特定フッ素化共重合体の形状は、塊状物、フィルム、シート状、繊維状、ロッド状、ペレット状など如何なるものでも良いが、溶解促進の見地から、好ま

たって採用され得る。而して、本発明では、膜厚についても薄肉のものから厚肉のものまで製造可能である。又、膜形状についても制限がなく、かなり複雑な膜状物も製造可能である。通常は、所定の型上に前記特定有機溶液を膜状に適用し、親水性有機溶剤を揮散せしめることにより酸型フッ素化重合体の膜状物が形成され得る。かかる形成膜状物を型から剝離することにより、特定の酸型高分子膜が得られる。勿論、型自体をそのまま目的に使用できる場合には、型上に膜状物を一体的に形成し、そのまま製品とすることもできる。例えば、後述の補強用多孔板や補強布などを型として、その表面に膜状物を被覆形成したり、あるいは含浸被覆するような場合である。

特定有機溶液の型上への適用手段も、流延、塗布、噴霧などが種々採用され、ロール塗布、ドクターナイフ塗布、スクリーン印刷塗布なども可能である。親水性有機溶剤の揮散には、その種類などに応じて適宜加熱、減圧などを採用

しくは20メッシュ以上の細分体、例えば粒状物、粉末などであるのが望ましい。溶解に際しての温度は、高温であるほど溶解促進上好ましく、通常は20～250℃、好ましくは30～150℃にて行なわれるが、溶解を促進させるため1～10気圧の加圧下で実施することもできる。

本発明によれば、有機溶液の濃度は40重量%迄の高濃度が可能であるが、通常5重量%から30重量%、好ましくは10重量%から25重量%の濃度で調製可能である。該有機溶液の粘度は、溶液の濃度及び用いる親水性有機溶剤の種類により10センチポイズから100万センチポイズ迄変化しうるが、キャスト等により良好な共重合体のフィルムを得る等の目的に対しては通常100センチポイズから1万ポイズの範囲で使用される。

前記特定有機溶液からキャスト法などにより膜状物を得る際には、種々の手段、操作、条件などが、特に限定されることなく、広範囲にわ

しても良い。一般的には、余りに急激な揮散は発泡などの原因ともなるので避けた方が良い。例えば親水性有機溶剤の揮散性、沸点を考慮して、揮散操作を実施するのが良い。尚、形成膜状物の再加熱処理を併用しても良いことは勿論である。

本発明においては、各種多孔質支持体を含む高分子膜を採用することができる。かかる高分子膜は、前記の如き特定有機溶液を多孔質支持体に含浸、乾燥することによって、容易に製膜される。多孔質支持体としては、従来よりイオン交換膜などの補強支持体として従来より公知乃至周知のものなどが適宜採用され得る。例えば、材質的にもポリテトラフルオロエチレンなどの弗素系樹脂、アスベスト、金属、ガラス繊維など、また形態的にも織布、網状物、不織布、多孔板、多孔質シート、更には任意の形状、例えばシート状、筒状、その他複雑形状であっても良い。含浸手段や親水性有機溶剤の揮散、乾燥などについては、前述のキャスト法に

おけると同様である。

更に、本発明においては、高分子膜として各種複合膜、積層膜などの形態のものも採用され得る。例えば、基材として従来より公知乃至周知の各種イオン交換膜を使用し、該基材表面に前記の特定有機溶液からの塗膜を形成した複合膜などが挙げられる。かかる複合膜では、基材と塗膜とでイオン交換容量を変えたり、あるいは官能基の種類を変えたりすることが自由に採用し得るという利点がある。例えば、イオン交換容量として基材側に比べて塗膜側をより大きいものとしたり、塗膜側がカルボン酸基などの弱酸性官能基で、基材側がスルホン酸基などの強酸性官能基をもつ複合膜とするなどが可能である。

本発明の酸型フッ素化重合体の特定有機溶液から製膜された高分子膜は、非多孔質の均一膜であり、その膜厚は1～250ミクロン、好ましくは5～180ミクロン程度が採用される。膜厚が余りに薄くなると、膜の強度が不足する

で一次室と二次室とを仕切るように保持されるが、例えば補強用の多孔板などでサポートすると耐久性などの点で有利である。一次室より高分子膜を透過した物質は、二次室から取り出して捕集する。そして、通常は適当な加熱装置、例えば加熱ジャケットなどにより、一次室及び／又は二次室を適宜加熱するのが望ましい。

本発明の分離方法は、広範囲にわたる温度のもとで実施され、通常は0～200℃、好ましくは室温～100℃程度の範囲から選定される。余りに高温では高分子膜の形状保持に問題が生じ、また余りに低温では液体の透過量が小さくなる。一般的には、高温で透過量を大きくすることができるが、膜透過による濃縮割合（分離係数）は小さくなる。また、採用可能な圧力範囲は、通常真空～100kg/cm²、好ましくは真空～30kg/cm²程度であり、余りに高压では高分子膜の形状保持が困難となる。

本発明方法で分離できる有機液体混合物としては、種々の組合せのものが挙げられ、例えば

か耐久性が不十分となる。また、膜厚が余りに厚い場合には、液体混合物の透過量が小さくなって実用的でない。高分子膜の形状は、通常は平膜として用いるが、その他例えば円筒状又は中空繊維状などの形状にして表面積を大きくして用いることもできる。更に、膜内に布状物など補強材を埋め込んだり、あるいは多孔質補強体上に膜を積層するなどの、各種補強手段を適用しても良い。

本発明方法は、前述した通りの酸型高分子膜にて一次室と二次室に仕切られた装置を使用して実施される。一次室には分離又は濃縮しようとする有機液体混合物を液状で入れ、一方二次室は適当な方法で減圧にするか、又は他の液体もしくは気体を循環する。このようにして、有機液体混合物を高分子膜に透過せしめてパーペーレーションにより分離又は濃縮する。一次室の内部の液体は、外部循環や内部循環したり、一次室の内部に適当な攪拌装置を設けて攪拌したりするのが好ましい。特定の高分子膜は、適当な方法

共沸点が存在するために通常の蒸留方法では分離できない有機物質の混合物、沸点が相互に近接しているために蒸留分離が非常に難しい有機物質の混合物などの場合に特に有効である。また、有機液体混合物は、その全てが相互に均一に溶解していても良いし、一部が溶解度を越えて析出し懸濁状態になっていてもかまわない。ただし、有機液体混合物は、その混合状態で、前記の実施温度範囲内において、常圧もしくは採用圧力範囲内で、液状であることが必要である。

かかる有機液体混合物を例示すれば、共沸点が存在する混合物としてベンゼン／シクロヘキサン、ベンゼン／n-ヘキサン、メタノール／アセトン、ベンゼン／メタノール、アセトン／クロロホルムなどの有機物質相互の混合物；水／イソプロパノール、水／エタノール、水／n-プロパノール、水／アリルアルコール、水／2-メトキシエタノール、水／イソブタノール、水／n-ブタノール、水／2-ブタノール、水

／フルフリルアルコール、水／*n*-ペンタノール、水／2-ペンタノール、水／4-メチル-1-ブタノールなどの水／アルコール系混合物；水／テトラヒドロフラン、水／ジオキサン、水／メチルエチルケトンなどの水／有機溶剤系混合物などが挙げられる。

また、沸点が相互に近接している混合物としては、エチルベンゼン／スチレン、*p*-クロルエチルベンゼン／*p*-クロルスチレン、トルエン／メチルシクロヘキサン、ブタジエン／ブテン類、ブタジエン／ブタン類、*n*-ブテン／*i*-ブテンなどが挙げられる。その他、水／グリセリン、水／グリコール類、水／プロピレンジクロロヒドリン、水／エピクロロヒドリン、水／ヒドラジンなど、あるいは異性体混合物なども例示され得る。

更に、これらの混合物は、前記の如き二成分系ばかりでなく、三成分系以上の多成分系であっても、本発明方法が適用され得る。勿論、本

発明方法は、例えば有機液体を含む廃水の如き有機物質と無機物質を含む混合物に対しても適用され得る。

そして、処理すべき液体混合物の混合割合は任意の範囲で変更可能であるが、一般的にはその割合が等量混合物に近いほど濃縮の割合は大きくなる。高分子膜を1回通過させる（一段濃縮）だけでは所望の純度が得られない場合は、同様の装置を多数回通過させて（多段濃縮）、有機液体混合物を所望程度まで濃縮又は分離することもできる。

以下に本発明の実施例について更に具体的に説明するが、かゝる説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。

実施例 1

C_2F_4 と $CF_2=CF(CF_2)_3COOCH_3$ をジソプロピルパーオキシジカーボネートを開始剤として $40^\circ C$ 、 6.7 kg/cm^2 でバルク重合させて得られた共重合体を加水分解してイオン交換容量 1.92 ミリ当量/ g ポリマーのカルボン酸型

共重合体を得た。該重合体 20 g に水 2 g とアセトン 178 g を添加し、室温で 16 時間攪拌したところ、濃度 10 重量% で粘度 500 センチポイズの均一透明な溶液が得られた。該溶液を $30^\circ C$ でキャストすることにより、厚さ $30\text{ }\mu$ の良好なフィルムを得た。

該フィルムを苛性ソーダで加水分解し、純水中 $90^\circ C$ で 16 時間処理した後、 $70^\circ C$ で 24 時間乾燥し、得られた膜を用いてパーベーレーションにより水とイソプロパノールの混合液（イソプロパノール／水＝ $82/18$ 、重量比）を分離した。温度 $40^\circ C$ 、透過側圧力 10^{-1} mm Hg において得られた水のイソプロパノールに対する分離係数は 9.7 であり、透過量は $2130\text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。

実施例 2

C_2F_4 と $CF_2=CF(CF_2)_3COOCH_3$ を $C_8F_{17}COONH_4$ を界面活性剤とし $(NH_4)_2S_2O_8$ を開始剤として $57^\circ C$ 、 11 kg/cm^2 で乳化重合して得られた共重合体を加水分解してイオン交換容量 1.45

ミリ当量/ g の酸型共重合体を得た。該共重合体 20 g に水 4 g 、アセトン 76 g を添加し、 40 時間攪拌することにより若干白濁のある濃度 20 重量% で粘度 9000 センチポイズの溶液が得られた。該溶液を $60^\circ C$ でキャストすることにより厚さ $30\text{ }\mu$ の良好なフィルムが得られた。

該フィルムを苛性ソーダ中で加水分解した後、塩酸中で官能基を $-COOH$ 型とし、純水中 $90^\circ C$ で 16 時間処理し、 $70^\circ C$ で 24 時間乾燥させた。該膜を用いてパーベーレーションにより水とエタノールの混合液（エタノール／水＝ $94/6$ 、重量比）を分離した。 $40^\circ C$ 、 10^{-1} mm Hg において得られた水のエタノールに対する分離係数は 4.91 であり、透過量は $2480\text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。

昭和57年 4月 5 日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第185527号

2. 発明の名称

液体混合物の分離方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

氏名 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

〒105

住所 東京都港区虎ノ門一丁目24番11号
第二岡田ビル

氏名 弁理士(7179) 内 田 明 (ほか1名)

5. 補正命令の日付

昭和57年 3月30日 (発送日)

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書

8. 補正の内容 明細書の浄書(内容に変更なし)

以 上

